

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-231983  
 (43)Date of publication of application : 19.08.2004

(51)Int.Cl.

C25B 11/12  
 C30B 29/04  
 // C01B 31/06  
 C23C 16/27

(21)Application number : 2003-018551  
 (22)Date of filing : 28.01.2003

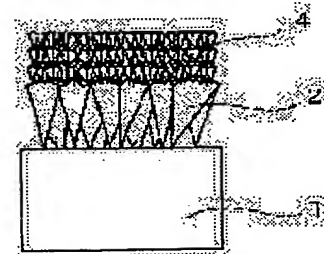
(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
 (72)Inventor : SEKI YUICHIRO  
 IZUMI KENJI  
 IMAI TAKAHIRO

## (54) DIAMOND COATED ELECTRODE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a diamond coated electrode which is used for electrolyzing a material in a solution, prevents the deterioration of itself caused by extension of a corrosion effect during electrolysis to a substrate by devising the structure of diamond, and can efficiently allow the stable electrolysis to persist.

**SOLUTION:** The deterioration of the electrode is prevented by employing a structure in which the substrate is coated with a film which has  $\geq 2$  diamond layers and of which  $\geq 1$  layers are conductive diamond. The diamond coated electrode which can efficiently allow the stable electrolysis to persist can thus be obtained. The conductive diamond preferably contains boron.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231983

(P2004-231983A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C25B 11/12	C25B 11/12	4G077
C30B 29/04	C30B 29/04	4G146
// C01B 31/06	C01B 31/06	4K011
C23C 16/27	C23C 16/27	4K030

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-18551 (P2003-18551)  
 (22) 出願日 平成15年1月28日 (2003.1.28)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (74) 代理人 100102691  
 弁理士 中野 稔  
 (74) 代理人 100111176  
 弁理士 服部 保次  
 (74) 代理人 100112117  
 弁理士 山口 幹雄  
 (74) 代理人 100116366  
 弁理士 二島 英明  
 (72) 発明者 関 裕一郎  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

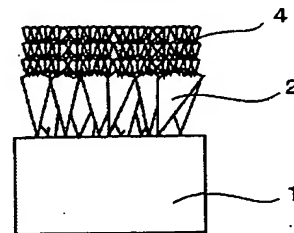
(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド被覆電極

## (57) 【要約】

【課題】溶液中の物質を電気分解するために用いるダイヤモンド被覆電極であって、ダイヤモンドの構造を工夫することによって、電気分解時の腐食作用が基板へおよびることによるダイヤモンド被覆電極の劣化を防止し、効率良く安定した電気分解を持続させることができるダイヤモンド被覆電極を提供する。

【解決手段】基板に膜が被覆されており、この膜が2層以上のダイヤモンド層を有し、その内の少なくとも1層以上が導電性ダイヤモンドである構造とすることにより、電極の劣化を防止し、効率良く安定した電気分解を持続させることができるダイヤモンド被覆電極を得ることができる。前記導電性ダイヤモンドそうはホウ素を含有することが好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶液中の物質を電気分解するために用いる電極であって、基板に膜が被覆されており、この膜が2層以上のダイヤモンド層を有しており、その内の少なくとも1層以上が導電性ダイヤモンドであることを特徴とするダイヤモンド被覆電極。

## 【請求項 2】

前記導電性ダイヤモンド層がホウ素を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のダイヤモンド被覆電極。

## 【請求項 3】

前記導電性ダイヤモンド層中のホウ素の濃度が10 ppm以上、10000 ppm以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のダイヤモンド被覆電極。 10

## 【請求項 4】

前記ダイヤモンド層が、気相合成法で製造されたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。

## 【請求項 5】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドの平均粒径の最大粒径と最小粒径の差が、最大粒径の50%以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。

## 【請求項 6】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドの密度の最大密度と最小密度の差が、最大密度の0.5%以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。 20

## 【請求項 7】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドの応力の最大値と最小値の差が、最大値の20%以上であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。

## 【請求項 8】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドの熱伝導率の最大値と最小値の差が、最大値の20%以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。 30

## 【請求項 9】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドのラマン散乱分光の1333  $\text{cm}^{-1}$  付近のダイヤモンドのピークの半値幅の最大値と最小値の差が、最大値の10%以上であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。

## 【請求項 10】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドのX線回折測定における(111)方向のピーク強度 $I_{(111)}$ と全方向の強度の和 $I_0$ の比 $I_{(111)} / I_0$ の最大値と最小値の差が、最大値の50%以上であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。 40

## 【請求項 11】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドのsp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>の最大値と最小値の差が、最大値の10%以上であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載のダイヤモンド被覆電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、溶液中の物質を電気分解するために用いられる電極であって、表面がダイヤモンドで被覆された電極に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】 50

ダイヤモンドは、化学気相合成（CVD）法によって比較的大面積のものが得られる。CVD法には、熱フィラメントCVD法、マイクロ波CVD法、DCアークジェットCVD法、火炎法等の方法がある。これらの方法で、ダイヤモンドを合成するとき、通常は基材の上にダイヤモンドを膜状に堆積させる。基材は、Si、SiC、Mo等が用いられ、得られたダイヤモンド膜は一般的には多結晶構造となる。通常、ダイヤモンドは絶縁体であるが、CVD法によって得られるダイヤモンド膜は、ホウ素（B）等の不純物を容易に添加できるので、導電性を持たせることができる。ホウ素などの不純物の添加方法は、CVD法の原料ガスに、ホウ素等の不純物原料を含むガスを添加すればよい。

#### 【0003】

水に2つの電極を入れ、電極間に電位を加えると、負極側からは水素、陽極側からは酸素が発生し、水の電気分解が起こる。この時、各々の極から水素或いは酸素が発生するために必要な電位の差は、電位窓と呼ばれ、電極材料によって異なることが知られている。電位窓が広い電極は、水が電気分解するための電位が高いので、高い電圧を印加しなければ、水の電気分解が起こらない。

#### 【0004】

溶液の中に様々な物質が溶け込んでいる場合、溶液に電極を入れて電位を与えると、各物質は固有の電圧で分解をする。電位窓が広い電極を用いれば、溶液に印加できる電圧が大きいため、多くの物質を分解することができる。ダイヤモンドは、極めて広い電位窓を有することが知られている。このため、ダイヤモンドを電極として用いて電気分解を行えば、多くの種類の物質を分解することができる。つまり、ダイヤモンドは溶液中の物質の電気分解処理用の電極材料として、分解能力が優れていると期待される。

#### 【0005】

一般に、溶液の電気分解処理を行うと、電極材料は溶液中に溶け込んだ様々な物質と反応し、電解腐食によって劣化する。一方、ダイヤモンドは物理的、化学的に極めて安定である。従って、処理を行う溶液が極めて強い腐食作用を有するものであれば、ダイヤモンド以外の電極材料の場合、腐食作用のため電極がすぐに劣化するが、ダイヤモンドを電極とすれば、問題なく使用することが期待できる。

#### 【0006】

CVD法で合成したダイヤモンドを電極に用いた時の優れた分解性能や耐食性は、基板をダイヤモンドで完全に覆うことで発揮できる。ダイヤモンドの一部に空孔があったり、基板とダイヤモンドの間に部分的な剥離があると、期待される分解性能や耐久性を発揮することが出来ない。従って、ダイヤモンドは、空孔が無く、完全に連続で、基板との密着性の良いものであることが望まれる。

#### 【0007】

特開平9-13188号公報には、電極が半導体ダイヤモンド膜で構成され、この半導体ダイヤモンド膜の表面を化学修飾することにより、ダイヤモンドの特性を制御でき、高効率のダイヤモンド電極が得られることが開示されている。また、特開平7-299467号公報には、導電性ダイヤモンドを陽極に用いて、溶液中の物質の電気分解を行うことが開示され、ダイヤモンド電極を用いた場合の特殊な効果や効率の良さが示されている。しかし、これらの公報には、ダイヤモンド電極の耐久性に関する記載はない。

#### 【0008】

さらに、特開2000-313982号公報には、ダイヤモンド電極として、実質的に空孔の無いものが示され、空孔を生じさせないようなダイヤモンドの合成方法が記載されている。空孔がないことの評価は、弗化水素酸による顕著な水素の発生の有無であると記載されている。水素の発生は、弗化水素酸による基板の腐食に起因する。しかし、この方法では、空孔の有無を正確には評価できない。なぜなら、空孔が有るか無いかは、評価方法によって異なるからである。

#### 【0009】

CVD法でダイヤモンドを合成した後に、用いた基板を溶解する溶液Aに、ダイヤモンドを被覆した基板を漬けた時、全く反応がなければ、溶液Aに対しては該ダイヤモンドは空

孔が無いといえる。しかし、溶液Bに浸け、電圧を印加した時に基板が腐食されて泡がでて、最終的にダイヤモンドが剥離した場合、溶液Bがダイヤモンドを通して基板に到達し、反応したと考えられる。この場合、溶液Bに漬けて、電圧を印加することに対しては、空孔が有るといえる。従って、空孔の有無を議論する場合には、評価条件を規定する必要がある。

#### 【0010】

CVD法で合成したダイヤモンドは、通常多結晶体であり、また比較的面積が大きいので、簡単に発見できる程度の空孔であっても本質的には完全に無くすることは困難であった。また、CVD法で合成したダイヤモンドは、柱状構造をした多結晶体であり、その粒界がダイヤモンドの合成初期から最終に至るまで連続している。そのため、液体が粒界に沿って浸透しやすく、液体が基板に到達し易い構造となっていた。

#### 【0011】

さらに、ダイヤモンドを電極として用いた電解処理は、ダイヤモンドの持つ高い分解能力のため処理条件を広範囲にできることが期待される反面、ダイヤモンド電極が受ける劣化の種類や程度が多種多様であることが予想され、そのため、ダイヤモンド電極に求められる緻密性も多様であった。

#### 【0012】

従って、電極として用いる基材付きダイヤモンドの劣化を防ぐためには、気相合成の過程におけるダイヤモンド中の空孔を防止するとともに、ダイヤモンドの緻密性を向上させ、基板への溶液の侵入を防ぐことが必要である。

#### 【0013】

##### 【特許文献1】

特開平09-013188号公報

##### 【特許文献2】

特開平07-299467号公報

##### 【特許文献3】

特開2000-313982号公報

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明は、溶液中の物質を電気分解するために用いるダイヤモンド被覆電極であって、ダイヤモンドの構造を工夫することによって、電気分解時の腐食作用が基板へ及ぶことによるダイヤモンド被覆電極の劣化を防止し、効率良く安定した電気分解を持続させることができるダイヤモンド被覆電極を提供することを目的とする。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、溶液中の物質を電気分解するために用いる電極であって、基板に膜が被覆されており、この膜が2層以上のダイヤモンド層を有しており、その内の少なくとも1層以上が導電性ダイヤモンドである。

#### 【0016】

前記導電性ダイヤモンド層はホウ素を含有することが好ましく、該ホウ素の濃度は10 ppm以上、10000 ppm以下であることが好ましい。さらにこれらのダイヤモンド層は、気相合成法で製造されることが望ましい。

#### 【0017】

前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドの平均粒径の最大粒径と最小粒径の差は、最大粒径の50%以上であることが好ましく、また、各層のダイヤモンドの密度の最大密度と最小密度の差は、最大密度の0.5%以上であることが好ましい。

#### 【0018】

さらに、前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドの応力の最大値と最小値の差は、最大値の20%以上であることが望ましく、各層のダイヤモンドの熱伝導

率の最大値と最小値の差は、最大値の20%以上であることが好ましい。

【0019】

さらに、前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドのラマン散乱分光の $1333\text{ cm}^{-1}$ 付近のダイヤモンドのピークの半値幅の最大値と最小値の差は、最大値の10%以上であることが好ましく、各層のダイヤモンドのX線回折測定における(111)方向のピーク強度 $I_{(111)}$ と全方向の強度の和 $I_0$ の比 $I_{(111)}/I_0$ の最大値と最小値の差は、最大値の50%以上であることが望ましい。

【0020】

さらに、前記2層以上のダイヤモンド層において、各層のダイヤモンドの $sp^2/sp^3$ の最大値と最小値の差が、最大値の10%以上であることが望ましい。

10

【0021】

【発明の実施の形態】

発明者は、電極の劣化を防止し、効率良く安定した電気分解を持続させることができるダイヤモンド被覆電極を得るためには、基板を膜で被覆し、この膜を多層構造として、2層以上のダイヤモンド層を有し、その内の少なくとも1層以上の導電性ダイヤモンド層であれば良いことを見出した。そして導電性ダイヤモンドは、ホウ素(B)を含有することが好ましく、その含有量は、10ppm以上、10000ppm以下が好ましい。ホウ素が10ppm未満であると、電気抵抗値が高くなりすぎるので、電極として充分機能しなくなる。また10000ppmを超えるとダイヤモンド構造が崩れ、ダイヤモンドとしての性能が充分発揮しなくなる。

20

【0022】

これらのダイヤモンドは、気相合成(CVD)法で合成することが好ましい。気相合成法は、既知の熱フィラメントCVD法やプラズマCVD法を用いることが好ましい。CVD法で用いる基板の材質は、Si、グラファイト、Mo、Nb、W、Ti、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等を用いることができる。前記のようなCVD法の装置に、水素ガスとメタン等の炭素含有ガスを導入し、基板を加熱すればダイヤモンドを基板上に合成することができる。

【0023】

合成するダイヤモンドに導電性を持たせるためには、合成中にホウ素源となるガスを導入すればよい。ホウ素源となるガスとしては、トリメチルボロン、ジボランなどを用いることができる。導電性のダイヤモンドに含まれるホウ素の量を10ppm以上、10000ppm以下とするためには、合成中のホウ素源の濃度を炭素含有ガスに対して1ppm以上、10000ppm以下にすればよい。合成した導電性ダイヤモンド中のホウ素濃度は、二次イオン質量分析(SIMS)によって定量分析することができる。

30

【0024】

このような方法によって、2層以上のダイヤモンド層を合成するが、まず、基板の上にダイヤモンドを合成し、その上に先に合成したダイヤモンドとは異なる性質のダイヤモンドを合成する。性質の差異は、平均粒径、密度、応力、熱伝導率、ラマン散乱分光のピーク強度の半値幅、X線回折のピーク強度比、 $sp^2$ と $sp^3$ の比率などによって決めることができる。このような工程を1回以上行うことによって、2層以上のダイヤモンド層を形成する。この時、少なくとも1層は、前記方法によって合成した導電性ダイヤモンド層であることが必要である。

40

【0025】

各層の性質の差異を平均粒径で説明する。前記2層以上のダイヤモンドの内の1層は、その上のダイヤモンド層と比較して、その平均粒径を小さいものとするか又は大きいものとする。例えば、図1に示すように基板(1)の上に平均粒径の大きいダイヤモンド(2)を合成した後、その上に平均粒径の小さい導電性ダイヤモンド(4)を合成する。あるいは、図2に示すように平均粒径の小さいダイヤモンド(3)を合成した後、平均粒径の大きい導電性ダイヤモンド(5)を合成してもよい。さらに、図3に示すように平均粒径の大きいダイヤモンド(2)を合成し、その上に平均粒径の小さいダイヤモンド(3)を合成し、さらにその上に、平均粒径の大きい導電性ダイヤモンド(5)を合成してもよい。

50

各層のダイヤモンドの平均粒径の最大粒径と最小粒径の差は、最大粒径の50%以上であることが望ましい。最大粒径と最小粒径の差が、最大粒径の50%未満であると後述する評価方法において、ダイヤモンド電極の劣化が起こる。

#### 【0026】

合成するダイヤモンドの平均粒径を制御する方法はいくつかの方法がある。例えば、平均粒径を小さくする場合は、炭素源ガスの濃度を高くする、あるいは基板の温度を低くすることなどである。

#### 【0027】

気相合成したダイヤモンドは通常多結晶構造であり、その断面は、柱状の組織となっている。すなわち、ダイヤモンドの断面構造は、粒界が深さ方向に連続して存在している。合成途中に例えば異物が混入すると、粒界に隙間が生じ、その隙間は、その後の合成において埋められることなく連続してダイヤモンド中に残存することになる。この隙間を防ぐためには、柱状組織の連続性を一旦中断させればよいことを見出した。柱状組織の形成形態は、ダイヤモンドの合成条件によって異なる。従って、合成条件の異なるダイヤモンドを合成することにより、各々のダイヤモンドの柱状組織は不連続なものとなり、ある1層に前記した隙間のような欠陥が発生したとしても、その上に形成するダイヤモンドの組織にはその欠陥が引き継がれないので、全体としては、欠陥のない緻密なダイヤモンドを得ることができる。

#### 【0028】

気相合成法で合成したダイヤモンドは、通常多結晶構造であるので、本質的に粒と粒の間の微小な隙間や、粒界に非ダイヤモンド成分が存在する。これらのダイヤモンドではないものは、ダイヤモンドの合成条件によって、その量や大きさが異なる。合成時に炭素源を多くした場合、合成初期においては、ダイヤモンドの核発生密度が向上し、小さい粒で構成された緻密な組織となるが、非ダイヤモンド成分は比較的多くなり、ダイヤモンドの質はあまりよくない。炭素源を少なくした場合、ダイヤモンドの粒径は大きくなり、比較的粗い組織となるが、非ダイヤモンド成分は少なく、ダイヤモンドの質としては良くなる。従って、ダイヤモンドの組織をできるだけ緻密なものにする場合は、炭素源を多くした条件で必要な厚みだけダイヤモンドを合成すればよい。また、非ダイヤモンド成分ができるだけ少ない質のよいダイヤモンドを合成するためには、炭素源を少なくした条件で必要な厚みだけダイヤモンドを合成すればよい。非ダイヤモンド成分が少なく、かつ緻密なダイヤモンドを得るためには、前者と後者の条件を組み合わせるダイヤモンドを合成すればよいのである。

#### 【0029】

各条件でダイヤモンドを合成する場合、途中で合成条件を変更して、連続して合成してもよいし、各条件毎に装置から取り出してもよい。

#### 【0030】

以上、ダイヤモンド各層の平均粒径の差について示したが、同様にしてダイヤモンドの質として異なるものを積層することによって、全体として緻密な構造となることを見出した。すなわち、2層以上のダイヤモンド層において、各層の密度の最大値と最小値の差が、最大密度の0.5%以上であれば、本発明の目的を達成することができる。

#### 【0031】

また、合成したダイヤモンド中には、残留応力が存在するが、この残留応力の異なる層を積層することによっても、本発明の目的を達成することができる。すなわち、各層のダイヤモンドの応力の最大値と最小値の差が、最大値の20%以上であればよい。応力の測定は、各層を成膜する時、成膜前後の反り量や膜厚および基板の厚みを測定することにより評価することができる。また、各層の成膜時に、ダミー基板に同時に成膜し、ダミー基板上に成膜したダイヤモンドをX線回折法により、格子歪みを測定することによっても評価することができる。

#### 【0032】

また、各層のダイヤモンドの熱伝導率の最大値と最小値の差が、最大値の20%以上あれば



ば良いし、ラマン散乱分光における  $1333\text{ cm}^{-1}$  付近のダイヤモンドのピークの半値幅の差を最大値の10%以上としてもよい。なお、 $1333\text{ cm}^{-1}$  付近と記載したのは、試料によって厳密には  $1333\text{ cm}^{-1}$  から多少ずれる場合があるからである。さらに、X線回折測定における (111) 方向のピーク強度  $I_{(111)}$  と全ピーク強度の和  $I_a$  の比  $I_{(111)} / I_a$  の差が、最大値の50%以上であってもよい。さらに、各層のダイヤモンドの  $\text{sp}^2 / \text{sp}^3$  の差が、最大値の10%以上としても本発明の目的を達成することができる。

#### 【0033】

以上のようにして合成したダイヤモンド被覆電極の評価は、以下のようにして行う。第1に、フッ硝酸をダイヤモンド被覆電極の表面に接触させて、ガスの発生の有無を調べる方法である。大きな空孔が存在する場合には、例えばSi基板の場合には、顕著にガスが発生し、Si基板が溶解する様子が見られる。しかし、この評価方法では細かい空孔は発見できない。

#### 【0034】

そこで、細かい空孔は電解試験法で評価する。すなわち、電解液として硫酸、硫酸ナトリウム、硝酸、硝酸ナトリウムなどを用い、これらの電解液をダイヤモンド被覆電極の表面に接触させるとともに、ダイヤモンド被覆電極の上下間に電圧を加える。空孔が存在する場合には、ガスの発生や、膜の浮き、膜の剥離などが発生する。

#### 【0035】

本発明によれば、溶液中の物質を電気分解するための電極として、溶液の基板への侵入のない、すなわち電極の劣化を防止し、効率良く安定した電解反応を持続させることができるダイヤモンド被覆電極を得ることができる。

#### 【0036】

#### 【実施例】

##### 実施例1

直径100mm、厚さ3mmのSi(100)を基板として用いた。このSiの表面をダイヤモンドパウダーを用いた超音波処理を行った後、熱フィラメントCVD装置に設置した。用いたフィラメントはWである。炭素源としてメタン( $\text{CH}_4$ )を用い、水素：メタン=0.1~4.0%、基板温度800~900℃の条件で前記Si基板上にダイヤモンドを合成した。導電性ダイヤモンドを合成する場合、ホウ素源としてジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )を用い、対メタン比でB濃度が2000ppmとなるように調整した。最初にホウ素を含有しないダイヤモンドを合成した後、B添加ダイヤモンドを合成し、Si基板上にダイヤモンド(A層)と導電性ダイヤモンド(B層)の2層のダイヤモンドを形成した。ダイヤモンドの成膜条件を変えることにより、各層のダイヤモンドの粒径が異なる試料を作成した。また、基板上に条件を変えて2層のダイヤモンド(A1層、A2層)を合成した後、B添加ダイヤモンド(B層)を合成し、3層構造のものも作成した。詳細な合成条件の一例として、表2のNo. 5の条件を表1に示す。

#### 【0037】

##### 【表1】

	圧力 (kPa)	流量 (sccm)		基板温度 (℃)	フィラメント 温度 (℃)	合成時間 (h)
		$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$			
A層	16	500	20	810	2000	4
B層	9	1000	1.5	850	2010	5

#### 【0038】

このようにして作成したダイヤモンド被覆電極のA層とB層について、膜厚、平均粒径を

測定した。また、空孔の有無を調べるため、フッ硝酸を各ダイヤモンド被覆電極の表面に接触させ、ガスの発生の有無を観察した。さらに、硫酸並びに硝酸溶液0.1モル/リットルを前記電極の表面に接触させ、さらに3~10A、20~40Vの電圧を印加した状態で10時間放置し、ガスの発生の有無を観察した。それぞれフッ硝酸試験、電解試験としてガスの発生が観察された場合は×、観察されなかった場合は○として、結果をまとめて表2に示す。

【0039】

【表2】

No		膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径の差	粒径の比 (%)	フッ硝酸 試験	電解試 験
1		8.1	2.3	—	—	×	×
2		5.6	1.2	—	—	○	×
3	A層	3.6	1.8	1.9	51	○	○
	B層	5.8	3.7				
4	A層	4.1	2.2	0.9	29	○	×
	B層	5.8	3.1				
5	A層	3.9	0.86	3.24	79	○	○
	B層	6.1	4.1				
6	A1層	2.4	0.47	3.63	89	○	○
	A2層	4.1	1.3				
	B層	7.3	4.1				

【0040】

表2から判るように、No. 1やNo. 2のように1層のみでは、平均粒径を細かくするとフッ硝酸試験ではガスの発生を無くすることができたが、電解試験ではいずれもガスが発生した。No. 3~6のように2層にすれば、フッ硝酸試験では、ガスの発生を無くすることができたが、平均粒径の最大値と最小値の差が最大値の50%未満では、電解試験でガスが発生した。

【0041】

実施例2

縦50mm、横50mm、厚さ2mmのMoを基板として用いた。このMoの表面をダイヤモンドパウダーを用いた超音波処理を行った後、熱フィラメントCVD装置に設置した。用いたフィラメントはWである。炭素源としてメタン( $\text{CH}_4$ )を用い、水素：メタン=0.1~3.0%、基板温度800~900℃の条件で前記Mo基板上にダイヤモンドを合成した。導電性ダイヤモンドを合成する場合、ホウ素源としてジボランを用い、対メタン比でB濃度が10000ppmとなるように調整した。最初に絶縁性ダイヤモンドを合成した後、B添加ダイヤモンドを合成し、Mo基板上に絶縁性ダイヤモンド(A層)と導電性ダイヤモンド(B層)の2層のダイヤモンドを形成した。ダイヤモンドの成膜条件を変えることにより、各層のダイヤモンドの質が異なる試料を作成した。

【0042】

合成した各ダイヤモンド被覆電極の各層のラマン散乱分光における  $1333\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅と、X線回折 (XRD) の、ダイヤモンドに関する全てのピーク強度の和に対する (111) 方向のピークの比率を測定した。また、それらの差も求めた。なお、A層の測定は、A層を合成後に、A層と同時に合成した評価用のダミーサンプルで行った。また、実施例1と同様にしてフッ硝酸試験と電解試験を行った。ただし、電解試験では、硫酸ナトリウムを用いた。これらの結果を表3にまとめて示す。

【0043】

【表3】

No		ラマン ( $\text{cm}^{-1}$ )	ラマンの差 (%)	XRD	XRDの差 (%)	フッ硝酸 試験	電解試 験
7	A層	4.3	6.5	0.56	46.4	○	×
	B層	4.6		0.30			
8	A層	5.8	12.1	0.50	26.0	○	○
	B層	5.1		0.37			
9	A層	4.9	8.2	0.51	25.5	○	×
	B層	4.5		0.38			
10	A層	4.7	8.5	0.61	78.7	○	○
	B層	4.3		0.13			

【0044】

表3から判るように、ラマン散乱分光における  $1333\text{ cm}^{-1}$  付近のダイヤモンドのピークの半値幅の差が10%以上であれば、電解試験でもガスの発生はない。また、X線回折におけるダイヤモンドの全てのピーク強度の和と (111) ピーク強度の比が、50%以上であれば、電解試験でもガスの発生はない。

【0045】

#### 実施例3

直径50mm、厚さ2mmのWを基板として用いた。このWの表面をダイヤモンドパウダーを用いたスクラッチ処理を行った後、マイクロ波プラズマCVD装置に設置した。炭素源としてメタン ( $\text{CH}_4$ ) を用い、水素：メタン=2.0~5.0%、基板温度800~900℃の条件で前記W基板上にダイヤモンドを合成した。導電性ダイヤモンドを合成する場合、ホウ素源としてジボランを用い、対メタン比でB濃度が300ppmとなるように調整した。最初に絶縁性ダイヤモンドを合成した後、B添加ダイヤモンドを合成し、W基板上に絶縁性ダイヤモンド (A層) と導電性ダイヤモンド (B層) の2層のダイヤモンドを形成した。ダイヤモンドの成膜条件を変えることにより、各層のダイヤモンドの質が異なる試料を作成した。

【0046】

合成した各ダイヤモンド被覆電極の各層の反りを測定し、応力に換算した。また、密度は、A層、B層それぞれを合成するとき同時に合成したダミーサンプルを用いて、基材除去後に水中法により測定した。実施例2と同様にしてフッ硝酸試験と電解試験を行った。これらの結果を表4にまとめて示す。

【0047】

【表4】

10

20

30

40

50

No		応力 (MPa)	応力の差 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	密度の差 (%)	フッ硝酸 試験	電解試 験
11	A層	130	18.8	3.51	0.28	○	×
	B層	160		3.50			
12	A層	110	22.7	3.51	0.28	○	○
	B層	80		3.50			
13	A層	81	12.9	3.51	0.57	○	○
	B層	93		3.53			
14	A層	120	12.5	3.51	0.28	○	○
	B層	105		3.52			

10

## 【0048】

20

## 実施例4

直径50mm、厚さ3mmのSiCを基板として用いた。このSiCの表面をダイヤモンドパウダーを用いたスクラッチ処理を行った後、熱フィラメントCVD装置に設置した。用いたフィラメントはWである。炭素源としてメタン(CH<sub>4</sub>)を用い、水素：メタン＝1.0～3.0%、基板温度800～900℃の条件で前記SiC基板上にダイヤモンドを合成した。導電性ダイヤモンドを合成する場合、ホウ素源としてジボランを用い、対メタン比でB濃度が1～10000ppmとなるように調整した。最初に絶縁性ダイヤモンドを合成した後、B添加ダイヤモンドを合成し、SiC基板上に絶縁性ダイヤモンド(A層)と導電性ダイヤモンド(B層)の2層のダイヤモンドを形成した。ダイヤモンドの成膜条件を変えることにより、各層のダイヤモンドの質が異なる試料を作成した。

30

## 【0049】

合成した各ダイヤモンド被覆電極の各層の熱伝導率やsp<sup>2</sup>とsp<sup>3</sup>の比率を測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法で測定した。sp<sup>2</sup>とsp<sup>3</sup>は、電子エネルギー損失分光(EELS)で測定した。また、それらの差も求めた。なお、A層の測定は、A層を合成後に、A層と同時に合成した評価用のダミーサンプルで行った。また、実施例2と同様にしてフッ硝酸試験と電解試験を行った。これらの結果を表5にまとめて示す。

## 【0050】

## 【表5】

No		熱伝導率 (W/mK)	熱伝導率の 差(%)	s p 3 の 比率(%)	s p 3 比率 の差 (%)	フッ硝酸 試験	電解試 験
15	A層	590	32.9	86	6.5	○	○
	B層	880		92			
16	A層	840	8.7	96	8.3	○	×
	B層	920		88			
17	A層	780	13.3	85	11.5	○	○
	B層	900		96			
18	A層	850	16.7	91	4.2	○	×
	B層	1020		95			

10

## 【0051】

20

## 実施例5

電極として、実施例1のNo. 5のダイヤモンド被覆電極を用い、硫酸水溶液中で電位窓を測定した。硫酸水溶液の濃度は、1モル/リットルとし、電位のスキャン速度は50 mV/secとした。その結果、電位窓は基準電位から約-0.5~2.5Vの範囲であり、ダイヤモンド電極として良好な特性が確認できた。

## 【0052】

## 実施例6

電極として、実施例1のNo. 5のダイヤモンド被覆電極を用い、フェノール含有水溶液の電解試験を行った。比較として、白金および酸化鉛を電極として同様の電解試験を行った。その結果、ダイヤモンド被覆電極を用いた場合、酸化鉛電極の1/3程度の時間で水溶液中の有機性炭素成分(TOC)が1/10以下になった。白金電極では、時間をかけてもTOCが1/3程度にまでしか減少させることができなかった。この結果から、ダイヤモンド被覆電極は、効率的にフェノールを分解することができることが確認できた。

30

## 【0053】

## 実施例7

実施例1のNo. 5と同様の条件で、Si基材上にダイヤモンドを合成した。ただし、B層の合成時にホウ素濃度を1~20000ppmの範囲で変化させ、B層のホウ素濃度が異なる試料を作成した。B層内のホウ素濃度をSIMSを用いて測定した。また、実施例5および実施例6と同様にして、電位窓測定と電解試験を行った。それらの結果を表6に示す。なお、表6において、電位窓の欄は、ダイヤモンド特有の電位窓が保たれている場合は○、電位窓が狭くなっている場合を×とした。電解試験の欄は、ガスの発生がなかった場合を○、ガスが発生した場合を×とした。

40

## 【0054】

## 【表6】

No	B濃度 (ppm)	電位窓	電解試験
19	3.1	×	×
20	26	○	○
21	312	○	○
22	1680	○	○
23	8600	○	○
24	16800	×	×

10

## 【0055】

表6から判るように、ホウ素濃度が、10ppm以上、10000ppm以下であれば、電位窓が広く、効率的に電解処理を行うことができる。

## 【0056】

## 【発明の効果】

本発明によれば、基材に膜が被覆されており、この膜が2層以上のダイヤモンド層を有し、その内の少なくとも1層以上が導電性ダイヤモンドものにすれば、溶液中の物質を電気分解するために用いる電極として、劣化がなく、効率良く安定して電気分解を持続させることのできるダイヤモンド被覆電極を得ることができる。このようなダイヤモンド被覆電極を、溶液中の物質を電気分解するための電極に用いれば、従来の電極を用いた場合よりもより多くの物質を同時に電気分解することができる。

20

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のダイヤモンド被覆電極の構造の一例を示す。

【図2】 本発明のダイヤモンド被覆電極の構造の他の一例を示す。

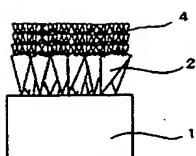
【図3】 本発明のダイヤモンド被覆電極の構造の他の一例を示す。

## 【符号の説明】

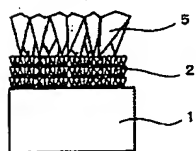
30

- 1 基板
- 2 ダイヤモンド層
- 3 ダイヤモンド層
- 4 導電性ダイヤモンド層
- 5 導電性ダイヤモンド層

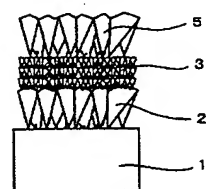
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(72)発明者 泉 健二

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4G077 AA03 AA07 AB08 BE03 DB01 EB01 EF01 HA05 TC02 TC13  
4G146 AA04 AA17 AB07 AC16 AC17 AD23 BC09  
4K011 AA66  
4K030 AA07 AA10 AA17 AA20 BA26 BA28 CA04 CA12 FA10 LA01  
LA11